

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-024105

(43)Date of publication of application : 01.02.1991

(51)Int.Cl.

C08F214/06
C08F257/02

(21)Application number : 01-158874

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.1989

(72)Inventor : KATO MASAHARU
FUJII NORIMARE

(54) VINYL CHLORIDE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title resin excelling in flow during thermoformation and having excellent properties inherent in a vinyl chloride resin by copolymerizing a vinyl chloride monomer with a polystyrene macro monomer in a specified weight ratio.

CONSTITUTION: A polystyrene macromonomer having a double bond on one end of a polystyrene chain is produced, for example, by polymerizing a styrene monomer with thioglycolic acid to synthesize a polystyrene having a carboxylic acid on one end and reacting this polystyrene with glycidyl methacrylate. 50-0.5wt.% polystyrene macromonomer is copolymerized with 50-99.5wt.% vinyl chloride monomer to produce a vinyl chloride resin. Part of the vinyl chloride monomer can be replaced by a copolymerizable monomer (e.g. ethylene). The obtained vinyl chloride resin can be desirably used for pipes, films, electrical components, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-24105

⑪ Int. Cl.³

C 08 F 214/06
257/02

識別記号

MKE
MQH

庁内整理番号

7602-4 J
7142-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)2月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 塩化ビニル系樹脂

⑮ 特 願 平1-158874

⑯ 出 願 平1(1989)6月21日

⑰ 発 明 者 加 藤 雅 治 山口県新南陽市河内町7番24号

⑱ 発 明 者 藤 井 紀 希 山口県新南陽市河内町7番29号

⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発 明 の 名 称

塩化ビニル系樹脂

特 許 請 求 の 範 囲

1. 塩化ビニルモノマー50～99.5重量%とポリスチレンマクロモノマー50～0.5重量%が共重合されてなる塩化ビニル系樹脂。

発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱成形する際の流動性がすぐれた塩化ビニル系樹脂に関する。

(従来の技術)

塩化ビニル樹脂は機械的強度、自己消炎性、耐候性、耐薬品性等すぐれた性質を有しているためパイプ、板、シート、フィルム等に広く使用されているが、塩化ビニル樹脂は熱成形時の流動性が悪く、滑剤等の添加剤を数重量%添加して熱成形している。

しかしながら、滑剤等を添加すると成形する時にゲル化不良をまこしやすくなり、得られた

成形体の機械的強度等が低下するので、塩化ビニル樹脂に流動特性のすぐれたモノマーをグラフトしたり、樹脂を添加することが提案されている。前者の方法としては塩化ビニル樹脂にスチレンをグラフトする方法が提案されているがスチレンのホモポリマーが大量に副生され、塩化ビニル樹脂の耐衝撃性等の物性が低下する。又、後者の方法としては、塩化ビニル樹脂にスチレン樹脂を添加する方法が提案されているが、塩化ビニル樹脂とスチレン樹脂は相溶性が悪く溶融成形しても均一にならず得られた成形品は耐衝撃性が悪い。相溶性を向上させる手段としてスチレンー共役ジオレフィン系ブロック共重合体(特開昭51-92856号公報)、塩素化スチレンーブタジエンブロック共重合体(特開昭57-42754号公報)、スチレンーメチルメタクリレートグラフト共重合体(特開昭60-92344号公報)等が提案されている。

しかしながら、スチレンー共役ジオレフィン系ブロック共重合体は相溶化効果が小さく、混

合物の引張強度は塩化ビニル樹脂より劣る。スチレン-メチルメタクリレートグラフト共重合体は相溶化効果はあるが、混合物は伸びが低下する。又、塩素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体は塩素化工程が必要であり、製造が困難でコストが高い。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は上記欠点に鑑み、塩化ビニル樹脂のすぐれた物性を損うことなく溶融流動性のすぐれた塩化ビニル系樹脂を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明で用いられるポリスチレンマクロモノマーはポリスチレン分子鎖の片末端に二重結合を有するものであつて、その数平均分子量は小さくなるとスチレンを共重合するのとかわりなくなり、溶融流動性が改善されず、逆に大きくなると塩化ビニルと共重合しにくくなりかつ溶融流動性が向上しなくなるので、1,000~20,000が好ましい。

と溶融流動性が低下するので数平均分子量 \bar{M}_n は25,000~50,000が好ましく、より好ましくは27,000~35,000であり、重量平均分子量は、100,000~300,000が好ましく、より好ましくは110,000~250,000である。

又、本発明の塩化ビニル系樹脂は塩化ビニルモノマーに代えて塩化ビニルモノマーと共重合可能なモノマーが30重量%以下の範囲で共重合されてもよい。

上記共重合可能なモノマーとしては、たとえばエチレン、プロピレン、イソブテン、1,3-ブタジエンなどのα-オレフィン、グリシジル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ドデシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテルなどのビニルエーテル、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、

ポリスチレンマクロモノマーの製造方法は公知の任意の方法が採用されてよく、たとえばスチレンモノマーをチオグリコール酸と共に重合して片末端カルボン酸ポリスチレンを合成し、次にグリシジルメタクリレートを反応させることにより末端がメタクリレート型のポリスチレンマクロモノマーが得られる。

本発明の塩化ビニル系樹脂は塩化ビニルモノマーとポリスチレンマクロモノマーが共重合されたものであるが、塩化ビニルモノマーの量が少なくなると塩化ビニル樹脂の特性が低下し、ポリスチレンマクロモノマーの量が少なくなると溶融流動性が改善されなくなるので、塩化ビニルモノマーが50~99.5重量%で、ポリスチレンマクロモノマーが50~0.5重量%共重合されており、好ましくは塩化ビニルモノマーが70~99重量%でポリスチレンマクロモノマーが30~1重量%である。

又、塩化ビニル系樹脂の分子量は小さくなるともろくなり、伸びが小さくなり、大きくなる

トリフルオロ酢酸ビニル、ステアリン酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル等があげられる。

本発明の塩化ビニル系樹脂の製造方法は従来公知の任意の方法が採用されてよく、たとえば懸濁重合法、溶液重合法、沈殿重合法等があげられる。

本発明の塩化ビニル系樹脂から成形体を製造する際には従来の塩化ビニル樹脂から成形体を製造する際に使用された熱安定剤、耐衝撃改良剤、加工助剤、滑剤、着色剤、紫外線吸収剤等を添加してもよいし、同様にして成形体を製造することができる。

(実施例)

次に本発明の実施例を説明する。

共重合体 A, B, C, D の合成

攪拌機付耐圧重合器に、第1表に示した所定量の塩化ビニルモノマーとポリスチレンマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、 $\bar{M}_n=6000$)及びイオン交換水4000重量部、 γ -ブチル

パーオキシネオデカノエート7.5重量部、並びに部分ケン化ポリアル5重量部を供給し、重合器内を窒素置換した後、50℃に上昇し、攪拌しながら5時間反応した。反応終了後、水及びエタノールで洗浄し、乾燥して白色の粉末を得た。得られた粉末の数平均分子量(\bar{M}_n)と重量平均分子量(\bar{M}_w)をGPCで測定し、元素分析によりポリスチレン含量を測定し結果を第1表に示した。又、得られた粉末をアセトンを用いて20時間ソックスレー抽出し、次式によりグラフト効率を測定し、第1表に示した。

$$\text{グラフト効率(\%)} = \frac{\text{仕込みポリスチレン} - \text{抽出ポリスチレン}}{\text{マクロモノマー量} - \text{マクロモノマー量}} \times 100$$

第 1 表

| | 仕込(重量部) | | 平均分子量 | | ポリスチレン含量(wt%) | グラフト効率(%) |
|-------|-----------|---------------|-------------|-------------|---------------|-----------|
| | 塩化ビニルモノマー | ポリスチレンマクロモノマー | \bar{M}_n | \bar{M}_w | | |
| 共重合体A | 1500 | 80 | 30000 | 118,000 | 83 | 94.6 |
| 共重合体B | 1500 | 123 | 29,500 | 135,000 | 121 | 92.3 |
| 共重合体C | 1500 | 168 | 28,000 | 167,000 | 150 | 92.8 |
| 共重合体D | 1500 | 0 | 33,000 | 110,000 | 0 | 0 |

定し、結果を第2表に示した。

尚、比較例2～4で使用したポリ塩化ビニルは徳山炭水社製TS-1000R($\bar{M}_n = 35,000$)であり、ポリスチレンは三井東圧社製PS570-53($\bar{M}_n = 100,000$)であった。

第 2 表

| | | | 実施例 | | | 比較例 | | | |
|----|-------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 組 | 共重合体 | A | 100 | — | — | — | — | — | — |
| | | B | — | 100 | — | — | — | — | — |
| | | C | — | — | 100 | — | — | — | — |
| | | D | — | — | — | 100 | — | — | — |
| 成 | ポリ塩化ビニル | | — | — | — | — | 92 | 88 | 85 |
| | ポリスチレン | | — | — | — | — | 8 | 12 | 15 |
| 物性 | 破断強度(Kg/cm ²) | | 635 | 640 | 650 | 620 | 615 | 585 | 552 |
| | 破断伸び(%) | | 175 | 130 | 100 | 200 | 20 | 6 | 5 |
| | 流動性($\times 10^{-3}$ ml/sec) | | 0.87 | 1.48 | 1.95 | 0.27 | 0.71 | 0.98 | 1.37 |
| | ヘイズ値(%) | | 18.5 | 17.3 | 20.5 | 3.5 | 85.2 | 91.3 | 91.5 |

実施例1～3、比較例1～4

第2表に示した所定量の樹脂組成物100重量部とメチル錫ノルカブト系化合物(勝田化工社製、TM181FSJ)3重量部と部分ケン化エステルワックス(ヘキスト・ジャパン社製、Wax-OP)0.2重量部よりなる配合物を190℃のロールに供給し、溶融混練してシートを得た。得られたシートを190℃、150Kg/cm²の条件で5分間プレスして厚さ1mmの板を得、3号ダンベルで打ち抜いて試験片を得た。得られた試験片を10mm/minの速度で引張つて破断強度及び破断伸びを測定して第2表に示した。

又、上記シートを高化式フローテスターに供給し、1mm ϕ \times 10mmのノズルを使用し、温度190℃、押出圧力150Kg/cm²の条件で押出し、流出量を測定し結果を第2表に示した。

又、上記で得られた板を45°拡散方式のカラーコンピューター(スガ試験機社、SM-4-CH)に供給し、20℃におけるヘイズ値を測

(発明の効果)

本発明の塩化ビニル系樹脂の構成は上述の通りであるから、塩化ビニル樹脂の有する、剛性、耐衝撃性、耐候性、難燃性、透明性等のすぐれた物性を損うことなく、溶融時の流動特性が向上している。

従つてパイプ、板、シート、フィルム、電気部品、車輛部品等に好適に使用できる。

特許出願人

徳山化学工業株式会社

代表者 廣田 肇